









#### Tema 6: Dosificación química

José Luis Pérez Talavera Las Palmas 29 de Octubre a 13 de Noviembre de 2.021

# Materia existente en el agua

- \* Plancton
- \* Limos
- \* Algas
- \* Bacterias
- \* Materia orgánica
- \* Material inorgánica
- \* Aceites y grasas





### Necesidad del Pretratamiento

- \* Siendo la membrana de O.I. un filtro absoluto, el agua que llegue debería estar libre de sólidos en suspensión, materia orgánica, bacterias, etc. ya que su función es desalar y no filtrar.
- Al objeto de evitar que toda esa materia quede retenida en su superficie, ensuciándola, es necesario eliminarla previamente.

### Objetivos del pre tratamiento químico

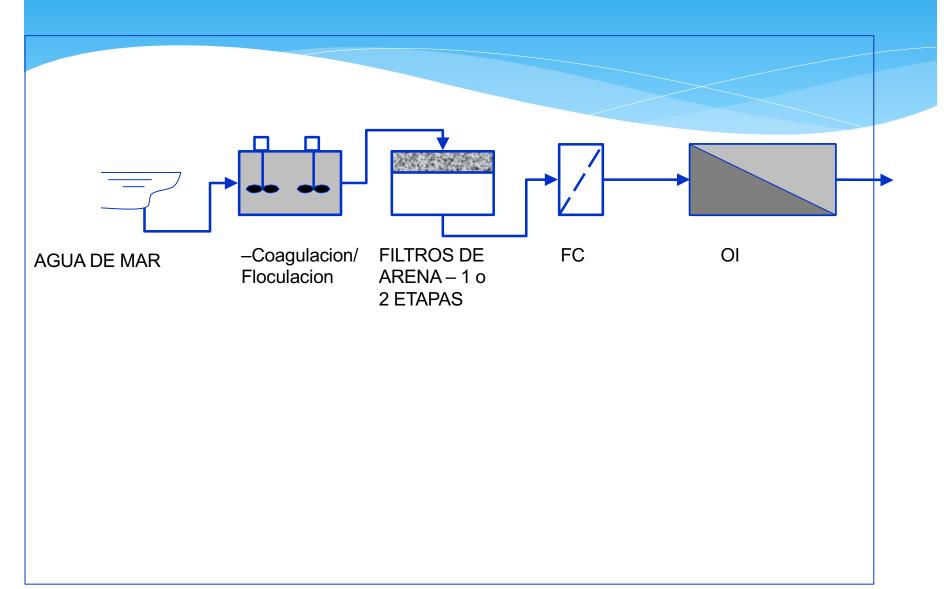
Los pre tratamientos químicos tienen como fundamento el eliminar los riesgos químicos y biológicos a los sistemas de desalación, como son:

- -ensuciamientos químicos y/o biológicos
- -ataque a la estructura química de las membranas
- -proliferación de microorganismos
- -precipitaciones
- -corrosiones

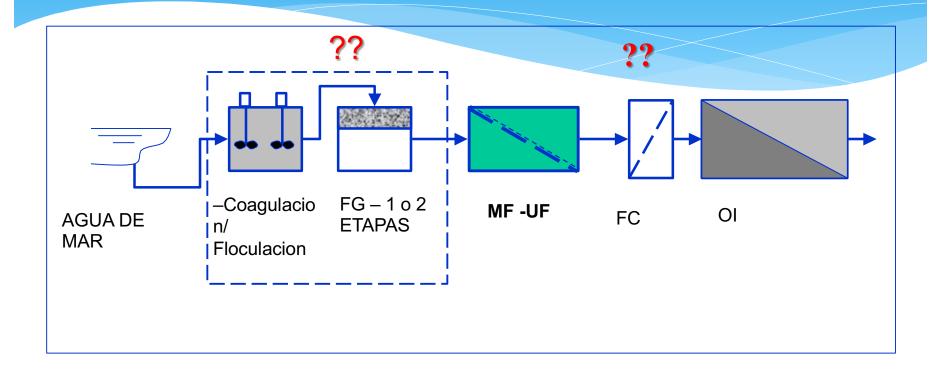
#### El acondicionamiento del agua en una planta desaladora

- Protección de la membrana
  - Pre-tratamientos físicos
    - \* Solidos disueltos y en suspension, coloides
    - \* Componentes orgánicos, bacterias, virus
      - Procesos de filtración y membranas
  - Pre-tratamientos químicos
    - Precipitación de sales
      - \* Dosificación química
- Equilibrio iónico del agua tratada
  - Postratamientos químicos
    - \* Desinfección y remineralización

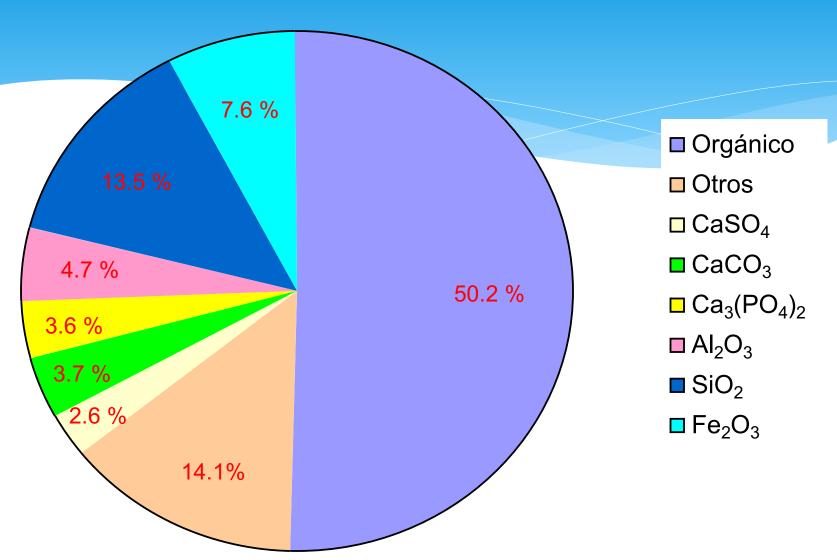
### PRE TRATAMIENTO CLÁSICO



#### MF / UF PRE TRATAMIENTO



# DISTRIBUCIÓN MEDIA del ENSUCIAMIENTO en MEMBRANAS



### Tratamientos químicos

- Coagulación-floculación.
- Desinfección.
- Regulación pH
- Reducción.
- -Anti incrustación

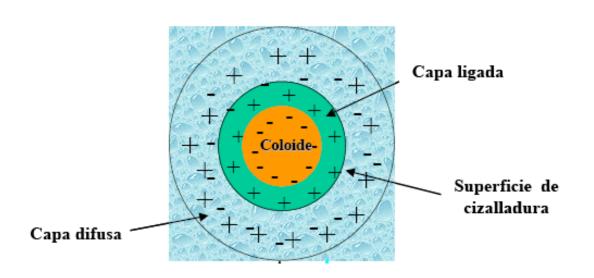
### Productos químicos mas utilizados

- \* Ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (HCl)
- \* Base (OHNa)
- \* Coagulante (FeCl<sub>3</sub>)
- \* Floculante
- \* Oxidante (ClONa)
- \* Anti incrustantes (Fosfonatos-Acrilatos)
- \* Reductor (BSS)

### Coagulación - Floculación

Objetivo: eliminación de la materia en suspensión y los coloides que no decantan de forma natural.

Los coloides suelen ser tener cargas negativas, y entre ellas producen fenómenos de repulsión que impiden que se unan en partículas mayores.



Aunque la coagulación y la floculación son tratamientos químicos, al estar ligados a los tratamientos físicos de flotación, filtración y UF se consideran como físico-químicos.

#### -Coagulación - Floculación

-Objetivo: reducción de MO y SS



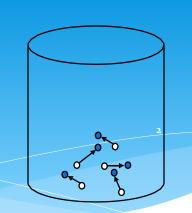
COAGULANTES: - Sales de Fe y Al

-(Solo en caso de gran cantidad de coloides)

-FLOCULANTES: Poli electrolito ¡¡¡No usar¡¡¡

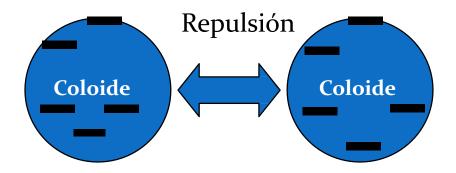
— ¡¡¡Ensayos de jarras (Jar test) no se deben realizar¡¡¡

### Estabilidad coloidal



Los Coloides tienen una carga superficial negativa.

✓ Las fuerzas electroestáticas evitan su aglomeración



- ✓ El movimiento Browniano los mantiene en suspensión.
- ✓ Imposible removerlos por gravedad. (Decantación)

# ¿Porque coagular?

| Diámetro de la partícula (mm) | Tipo              | Velocidad de<br>sedimentación |
|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| 10                            | Gravilla          | 0,73 m/s                      |
| 1                             | Arena gruesa      | 0,23 m/s                      |
| 0,1                           | Arena fina        | o,6 m/m                       |
| 0,01                          | Limo              | 8,6 m/d                       |
| 0,0001                        | Coloides grandes  | o,3 m/a                       |
| 0,000001                      | Coloides pequeños | 3 m/ millón de años           |

### Ensuciamiento coloidal

- Existe naturalmente en el agua.
  - Fácil de detectar:
- \* SDI muy alto con una reducción muy baja con en el sistema de filtración.
- Diafragma de SDI frecuentemente de color blanco.
- \* Es una situación donde el coagulante es obligatorio.

### Coloides

- Partículas en suspensión tamaño < 1 mm
- Aportan color, turbidez, sabor y olor al agua

#### Origen:

- microorganismos: bacterias, virus, algas, etc.
- mineral: arcillas, limos, sílice, sales metálicas, etc.
- orgánico: ácidos húmicos y fúlvicos, colorantes, tensioactivos, etc.

# Coagulación - Objetivo

Aumentar el tamaño de las partículas, mediante la reducción de las fuerzas que las mantienen separadas, favoreciendo su agregación, al objeto de facilitar su eliminación.

Mecanismos:

Adsorción y neutralización (1 segundo)

Barrido (2 a 10 segundos)

Coagulación: proceso de desestabilización para neutralizar las cargas.

Floculación: proceso de aglomeración de las partículas sin carga, se usa como complemento para aumentar la velocidad de decantación.

Tipos de coagulantes:

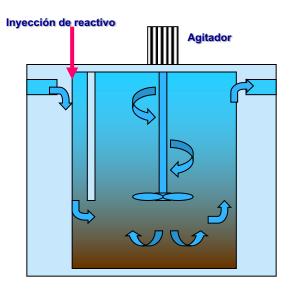
**Sales de Aluminio:**  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $NaAlO_2$ , polímeros de aluminio.

Sales de hierro:  $FeCl_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ . Mejor para O.I.

Coagulantes orgánicos. (menores dosificaciones, más caros, no incorporan iónes metálicos)

### COAGULACIÓN

La coagulación se basa en la neutralización de los coloides por medio de productos orgánicos e inorgánicos y por ello se pretende que el coagulante se difunda lo más rápidamente posible antes de que ocurran fenómenos de precipitación





# Coagulación - Fuerzas

Sobre cada partícula se ejercen 4 fuerzas:

La fuerza descendente de la gravedad

La fuerza ascendente de Arquimedes

La fuerza ascendente del rozamiento

Las fuerzas de atracción-repulsión.

### Factores que afectan a la coagulación

- 1. Tipos de coagulante
- 2. Cantidad de coagulante
- Características del agua tales como:
- Tipo y cantidad de la materia en suspensión
- Temperatura del agua
- pH del agua
- 4. Tiempo, turbulencia y método de mezcla

### COAGULACIÓN

- -Coagulantes minerales
- -Los más utilizados son sales de hierro o aluminio
- Independientemente del reactivo, la reacción básica consiste en la formación de hidróxido.

$$AI^{3+} + 3H_2O \longrightarrow AI(OH)_3 + 3H^+$$
  
 $Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$ 

### COAGULACIÓN

Los coagulantes orgánicos no se pueden usar en sistemas con membranas.

Los reactivos más utilizados son:

Sulfato de aluminio  $-Al_2(SO_4)_3$ 

Cloruro de aluminio – AlCl<sub>3</sub>

Aluminato sódico – NaAlO<sub>2</sub>

PAC (poli cloruro de aluminio)

PCBA (poli cloruro básico de aluminio)

Cloruro férrico

Sulfato férrico

# Coagulación - Mecanismos

A bajas dosis de coagulante, se produce la adsorción del mismo y la consiguiente neutralización de la carga eléctrica de las partículas.

A dosis mayores, se produce la formación de hidróxidos (OH)<sub>3</sub>Al y (OH)<sub>3</sub>Fe, los cuales forman una masa esponjosa "floculo de barrido" que al descender atrapa a las partículas.

### Adsorción – Neutralización

Eliminación de las cargas de las partículas por medio del coagulante.

El gradiente de velocidad es importante.

Tiempo de actuación: 1 s.

Sistema optimo: en linea.

Sistema peor: Cámara de agitación.

#### Barrido

Formación de hidróxidos de Fe o Al que forman una nube (Floculo de barrido) que arrastra a los coloides.

### **Barrido**

Tiempo de actuación: 2 a 7 segundos

No influye el gradiente de velocidad.

Sistema optimo: Cámara de agitación.

# Coagulación - Usos

Las reacciones son dependientes del pH y por tanto los coagulantes a utilizar son distintos, dependientes del agua a tratar.

En aguas salobres se utiliza aluminio ya que su rango de trabajo optimo es inferior a 7.

En agua de mar se utiliza hierro ya que trabaja a valores de pH mayores.

# Adición de coagulantes

 La materia orgánica requiere mucho mas coagulante que la inorgánica, (5 a 20 veces)

La dosis optima es la que anula todas las cargas.

 La sobredosis funciona al revés, convirtiendo en positivas las partículas coloidales, impidiendo su agregación, al repelerse mutuamente.

¡ NO SOBRE DOSIFICAR!

### Efectos de sobre dosificación

- Hasta el año 2005 ----- 20 p.p.m. Cl3Fe
  - Limpiezas ----- 5 por año
- Despues año 2005 ----- 0,5 p.p.m. Cl3Fe
  - Limpiezas ----- 1 por año

Dosis de coagulante optima C:

$$G \cdot T \cdot C^{1,46} = 5,9 \cdot 10^6$$

donde G es el gradiente de velocidad y T el tiempo de actuación.

### Coagulación – Gradiente de velocidad

\*

G= 
$$\sqrt{P/(\forall . \mu)}$$
  
Siendo P la potencia disipada,  
 $\mu$  el coeficiente de viscosidad y  
 $\forall$  el volumen.

P = Q . H Siendo Q el caudal y H la perdida de carga

# Influencia de la dureza y los SDT en la coagulación

Entre mas alta sea la dureza y los solidos disueltos totales, mas fácil será coagular un agua.

pHs idóneos:

Sulfato de alúmina  $Al_2(SO_4)_3$ : 5 a 7,5

Sulfato ferroso FeSO₄: 9,5

Sulfato férrico  $Fe_2(SO_4)_3$ : 4 a 7 y > 9

Cloruro férrico FeCl<sub>3</sub>: 4 a 6 y >8

### Comparación del Al y del Fe

- 1. El Fe forma flóculos mas pesados que el Al, por lo que remueve mas solidos.
- 2. El tiempo de reacción es menor con el hierro.
- 3. El Fe trabaja con un rango de pH mucho mayor.
- 4. El Fe remueve mejor el sabor y el olor.
- 5. El Fe forma menos bolas de barro que el Al.

# Coagulación

### Temperatura:

☐ Temperaturas bajas ralentizan las reacciones de coagulación.

(Hay que aumentar la dosificación)

# Coagulación

**Equipos:** 

Mecánicos

Hidráulicos

Mecánicos: Cámaras con agitador

**Hidráulicos:** Difusores

Inyectores

Mezcladores estáticos

Saltos hidraulicos

### Coagulación

#### Gradientes de velocidad G:

Mezcladores estáticos e inyectores: 3.000 a 5.000 s<sup>-1</sup>

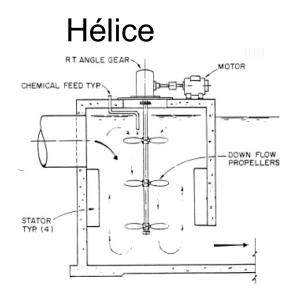
Cámaras de mezcla, difusores y saltos hidráulicos: 700 a 1.000 s<sup>-1</sup>

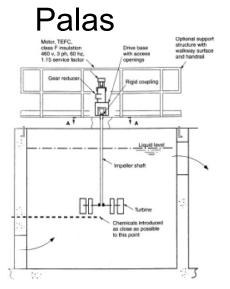
No utilizar nunca gradientes comprendidos entre 1.000 y 3.000 s<sup>-1</sup>

### -Efecto sobre las membranas

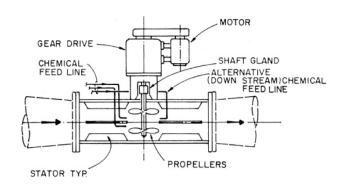
- - Coagulantes:
- Evitar exceso de productos
- "Mejor" sales de Fe que de Al
- Usar dosis mínimas de orgánicos (limites también por RD 140)
- -- Floculantes:
- Evitar exceso de productos (<u>limites también por RD 140</u>)
- Evitar productos catiónicos
- sólidos líquidos

# Coagulación mecánica





#### Mecánico en línea



### Diseño de la cámara de agitación

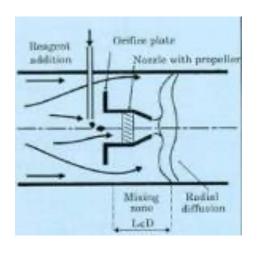
#### En cámaras circulares:

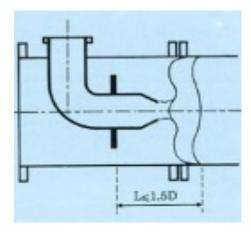
- ➤ Altura/Diametro = 1.5
- Diámetro hélice/ diámetro tanque = 0.2-0.4
- Velocidad de la punta de la hélice >3m/sec
- ➤ Separación del suelo > 0.3m
- > Tiempo: 30 a 60 s.

### Difusor en linea



# Inyectores





# Mezclador estático



# Salto hidráulico



### Uso de los Parshall





### Floculación

Aglomeración de los flóculos por efecto de un movimiento lento del agua para aumentar su tamaño.

Es necesario reunir los flóculos para aumentar su tamaño y compactarlos para aumentar su peso.

Depende del gradiente de velocidad (G) y del tiempo de retención (T)

### FLOCULACIÓN

La floculación se realiza a continuación de la coagulación, manteniendo la solución en agitación lenta durante 10 a 30 minutos.

La floculación se realiza en depósitos provistos de sistemas de agitación que giran lentamente para no romper los flóculos formados pero lo suficientemente rápido para mantenerlos en suspensión.

Los sistemas de agitación son hélices apropiadas a este fin o un conjunto de palas fijadas a un eje giratorio, vertical u horizontal. También conviene que la transmisión sea mediante un motorreductor-variador para que pueda regularse la velocidad. Según el tipo de flóculo puede ser necesario modificar la velocidad. Por ejemplo;

Flóculos de hidróxidos metálicos frágiles. V < 0,20 m/s

Flóculos de hidróxidos metálicos resistentes. V < 0,5 m/s

Flóculos de aguas residuales. V < 1 m/s

### Floculador

- Los parámetros principales de diseño son:
- Tiempo de mezcla, t
- Volumen del floculador, V
- Gradiente de velocidad, G

# Slow Mixing (Flocculation)

**Design Criteria** 

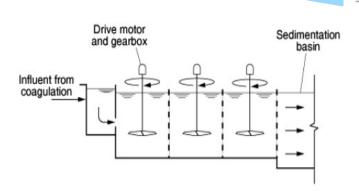
**Mechanical Flocculators** 

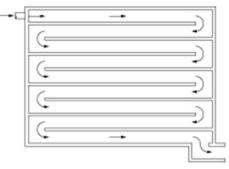
Hydraulic Flocculators

 $G \rightarrow 10 - 75 \text{ sec}^{-1}$ 

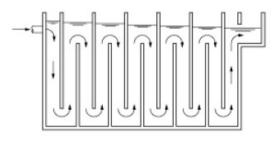
t (retention time) →

10 – 30 min.





Horizontal Channel Hydraulic Flocculator (plan)



Vertical Channel Hydraulic Flocculator (profile)

### Floculación - Factores

Cuando G aumenta:

El tamaño del floculo disminuye

La compactación es mayor

La velocidad de sedimentación aumenta

Cuando G disminuye:

El tamaño del floculo aumenta

La compactación es menor

La velocidad de sedimentación disminuye.

### Floculación - Diseño

Para sortear ese comportamiento no deseado (Queremos un floculo grande y una velocidad de sedimentación grande), es necesario efectuar la floculación en varias etapas. (Al menos 2 y preferiblemente 3)

Empezamos con un G grande para aumentar la compactación y la velocidad de sedimentación y seguimos disminuyendo G para aumentar el tamaño del floculo.

### Floculación - Secuencia

Los valores recomendados del gradiente de velocidad son:

$$G = 20 \text{ a } 75 \text{ seg.}^{-1}$$

Una secuencia podría ser:

1ª etapa: G = 75 seg.-1

2<sup>a</sup> etapa: G = 50 seg. -1

3° etapa: G = 20 seg. -1

### Floculantes

#### Tipos de floculantes:

Suelen ser sustancias orgánicas, de alto peso molecular con cadenas largas y ramificadas. Son aniónicos, catiónicos y noiónicos.

Hay que hacer pruebas para saber cual es el mas conveniente.

#### Uso:

El uso de estos productos tiene como fin reducir materia orgánica, S.S. y reducir el valor del SDI.

.

### **Floculantes**

No-iónicos, consisten normalmente en polímeros derivados de la acrilamida.

Aniónicos, suelen ser copolímeros derivados del ácido acrílico y la acrilamida.

Catiónicos, se obtienen por copolimerización de acrilamida y un monómero catiónico.

### -Efecto sobre las membranas

### Coagulantes:

Evitar exceso de productos

Mejor sales de Fe que de Al

No usar orgánicos (limites también por RD 140)

#### **Floculantes:**

- Evitar su uso (limites también por RD 140)
- Evitar productos catiónicos

### Tipos de agitación en floculación

La agitación se puede producir mecánicamente o hidráulicamente.

Mecánica: Por medio de palas de eje horizontal o vertical

<u>Hidráulica</u>: Por medio de compuerta horizontales o verticales

# Agitación mecánica en floculación

Los tiempos de retención oscilan entre los 10 y los 30 minutos.

Las palas del agitador deben situarse a una altura sobre el fondo de mas de 30 cm.

La distancia entre las puntas de las palas debe ser mayor de 60 cm.

La velocidad periférica de las palas debe ser menor de 0,15 m/s.

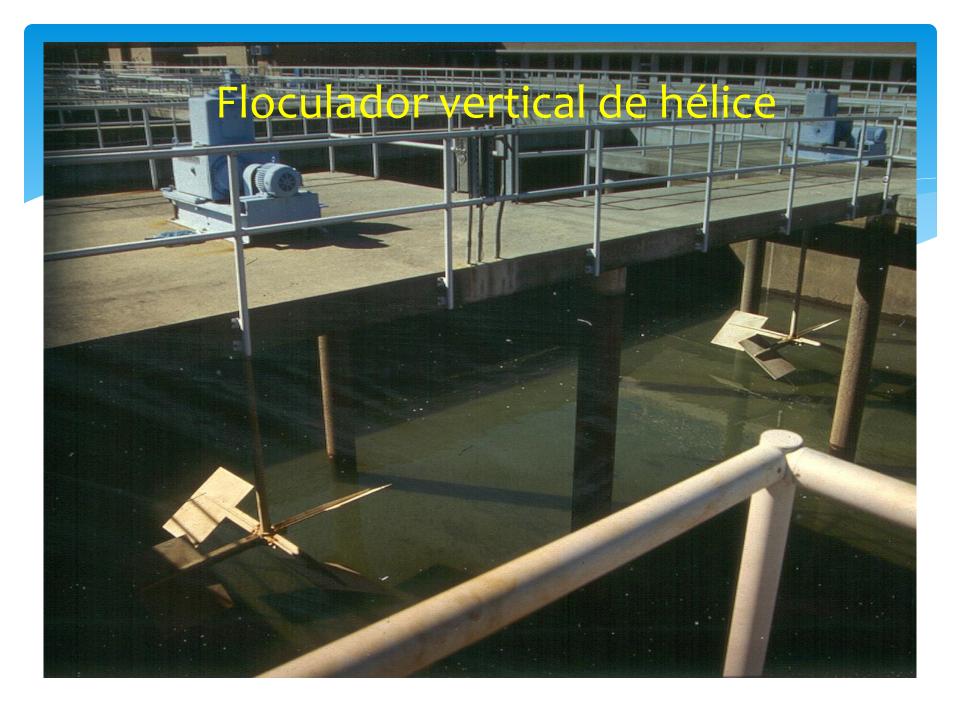
El área de las palas debe ser menor que el 15-20 % del área del deposito.

# Tanque Floculador

- Profundidad del tanque: 3 a 5 m.
- Distancia entre dos palas: 1 m.

Distancia entre la pala y la pared: 15 a 40 cm.

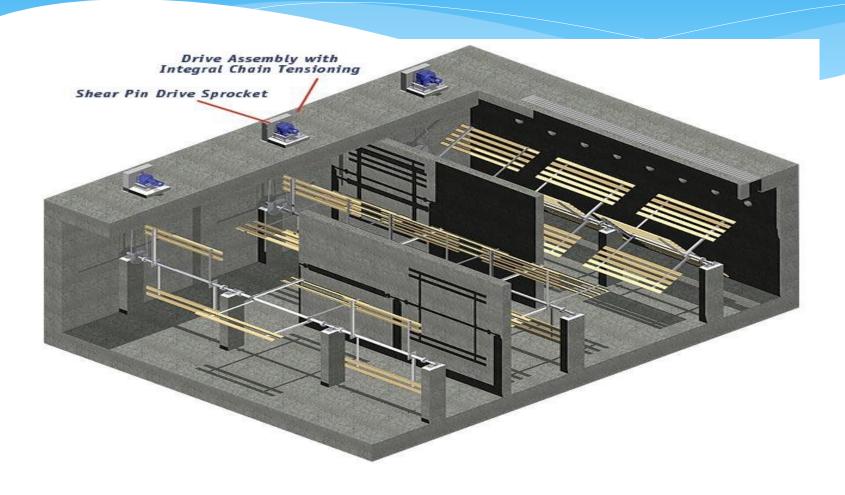
Velocidad del flujo: 0,2 a 0,8 m/s.



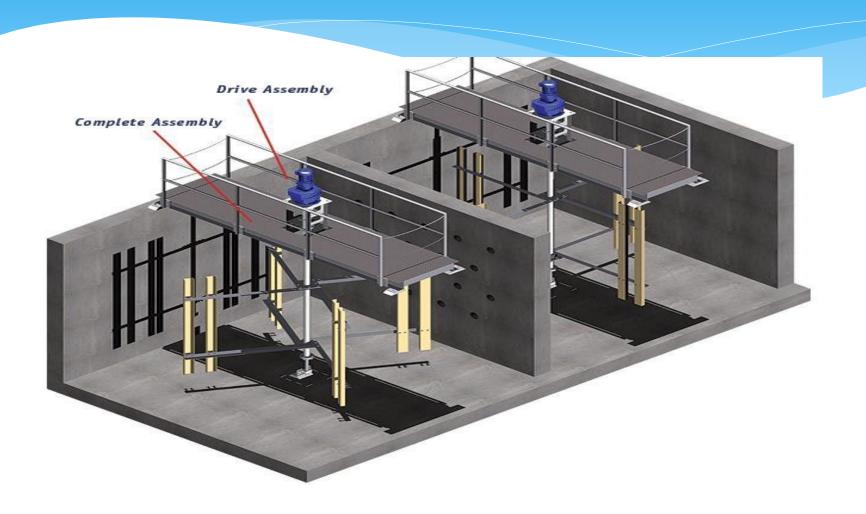
# Floculador de palas de eje horizontal



# Tanque floculador de 3 cámaras

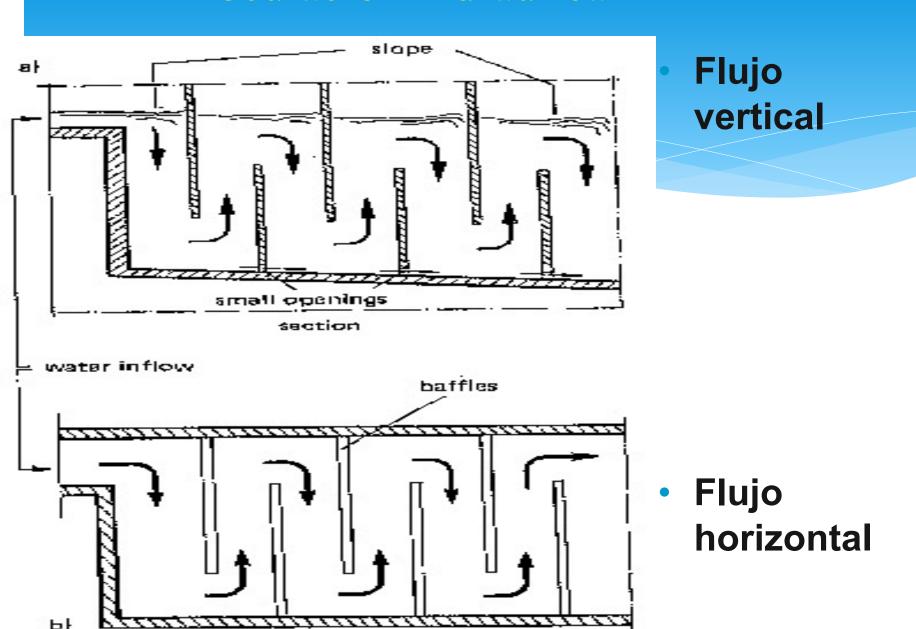


# Tanque floculador de 2 cámaras



### Floculación hidráulica

plan

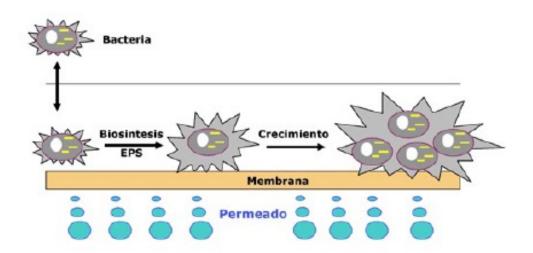


#### Resumen

- \* No coagular a menos que sea necesario.
- \* Utilizar dosis bajas: 0,5 1 ppm como <u>producto</u> comercial.
- No utilizar floculantes ("Son orgánicos!!)
- \* Cámaras de floculación solo se usan antes de los flotadores de aire disuelto, pero sin floculante.

### Desinfección

Objetivo inicial erroneo: eliminar o reducir los riesgos derivados de la presencia de micro-organismos que pueden generar ensuciamientos en las membranas.



#### Desinfección

Objetivo actual: Evitar crecimiento de vida en las paredes internas de las tuberías de alimentación y adicionalmente oxidación de materia orgánica

Reactivos /tecnologías

Cloro gas

**NaCIO** 

Dióxido de cloro

Cloramina

Dosificación cloración; en continuo / dosis de choque

¡¡¡No usar cloración en continuo¡¡¡ Produce fuerte ensuciamiento biológico.

# Efectos del sistema de cloración-decloración (CD)

Con CD en continuo hasta el año 2.000:

Limpiezas: 13 por año

Con CD en choques semanales desde el 2.000

Limpiezas: 5 por año

# Química del cloro gas

• Cloro gas:

$$Cl_2 + H_2O \leftarrow \rightarrow HClO + HCl$$

especie biocida, ácido hipocloroso HClO

$$HClO \leftarrow \rightarrow ClO^- + H^+$$

# Química del hipoclorito sódico

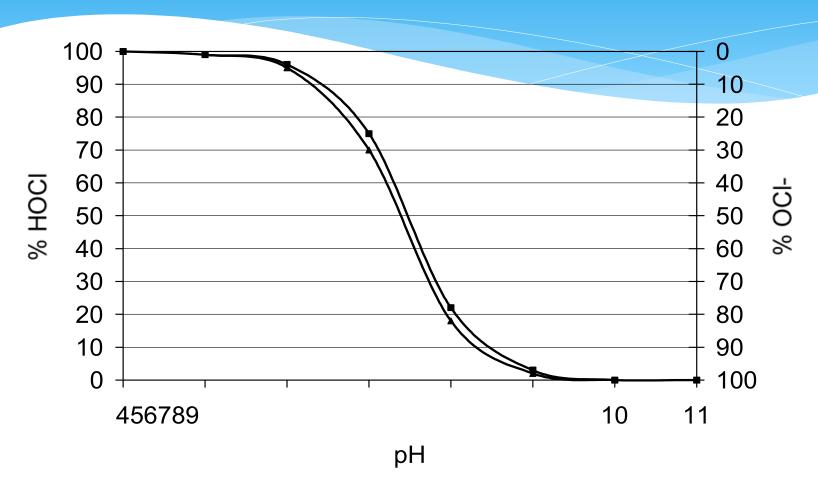
Hipoclorito sódico + agua ⇒ Hidróxido sódico + Acido hipocloroso + Hipoclorito- + Hidrogeno

$$2NaOCl + 2H_{2}O \Rightarrow 2NaOH + HOCl + OCl^{-} + H^{+}$$

# Hipoclorito sódico

- Producto más utilizado.
- Su acción biocida dependerá del pH
- -Tiempo de contacto mínimo: 30 mts.

#### Distribution of HOCI and OCI- in Water



## Química del dióxido de cloro

- Dióxido de cloro + agua ⇒ Ion clorato + Ion clorito +
- \* Ion Hidrogeno

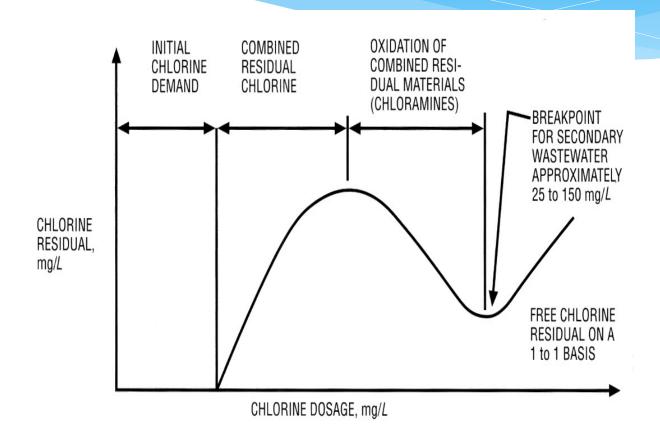
$$2ClO_2 + H_2O \Rightarrow ClO_3 - + ClO_2 + 2H^+$$

#### \* Preparación "in situ"

Clorito sódico + Cloro ⇒ Cloruro sódico + Dióxido de cloro

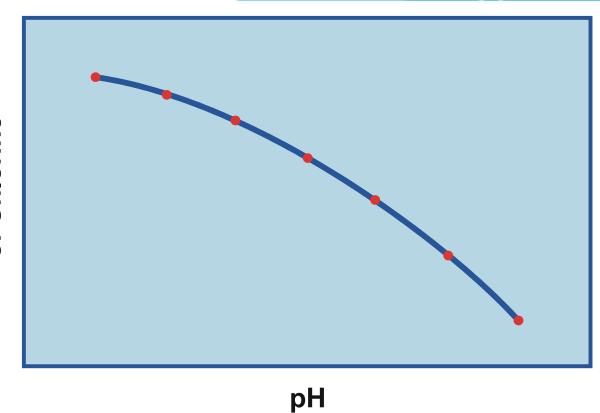
\* 
$$2NaClO_2 + Cl_2 \Rightarrow 2NaCl + 2ClO_2$$

### Curva de cloración

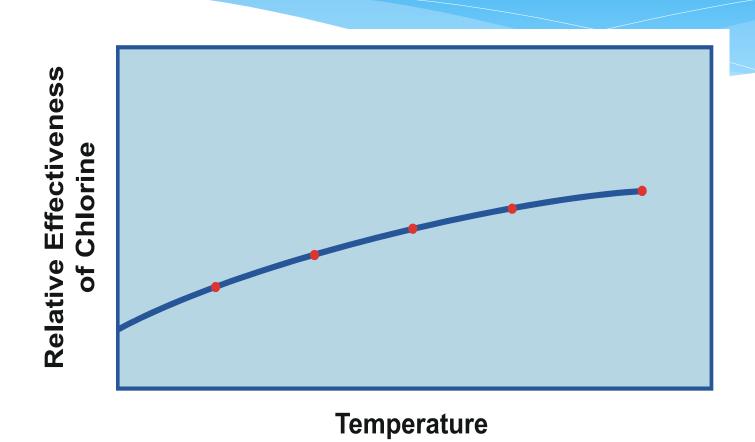


## Rendimiento del cloro vs. pH

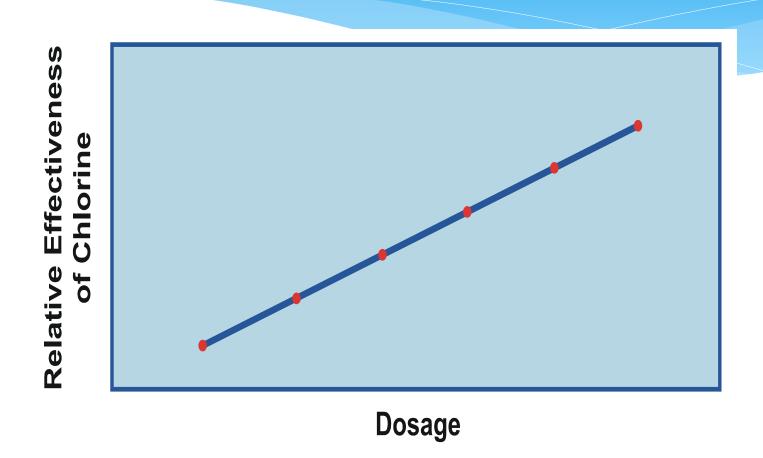




## Rendimiento del cloro vs. temperatura



### Rendimiento del cloro vs. dosificación



### Ensuciamiento orgánico

- Existe naturalmente en el agua
- Es generado igualmente por el operador al añadir cloro.
- \* El ensuciamiento es generado por las bacterias cuando son estresadas.

## Características bacterianas

- \* Las comunidades bacterianas son significativamente distintas en las diferentes etapas del tratamiento.
- \* El filtro de cartucho posee una comunidad bacteriana diferente de la que coloniza las membranas de OI.

# SEP-PET y Ensuciamiento biológico

- Las Sustancias Exo Polimericas (SEP), a base de polisacáridos, incluyendo partículas exopolimericas transparentes, (PET), son responsables del ensuciamiento de las membranas. (O.I y M.F./U.F.)
- Las bacterias, per se, no son responsables, a menos que sean forzadas a producir SEP
- El numero de bacterias presente no es importante.

# SEP-PET y ensuciamiento biológico

 Las bacterias producen SEP cuando están estresadas por un gran cambio en su medio ambiente.

Entre mas grande sea el ataque, mayor producción de SEP se originará.

Los oxidantes son los mayores productores de SEP.

### PET

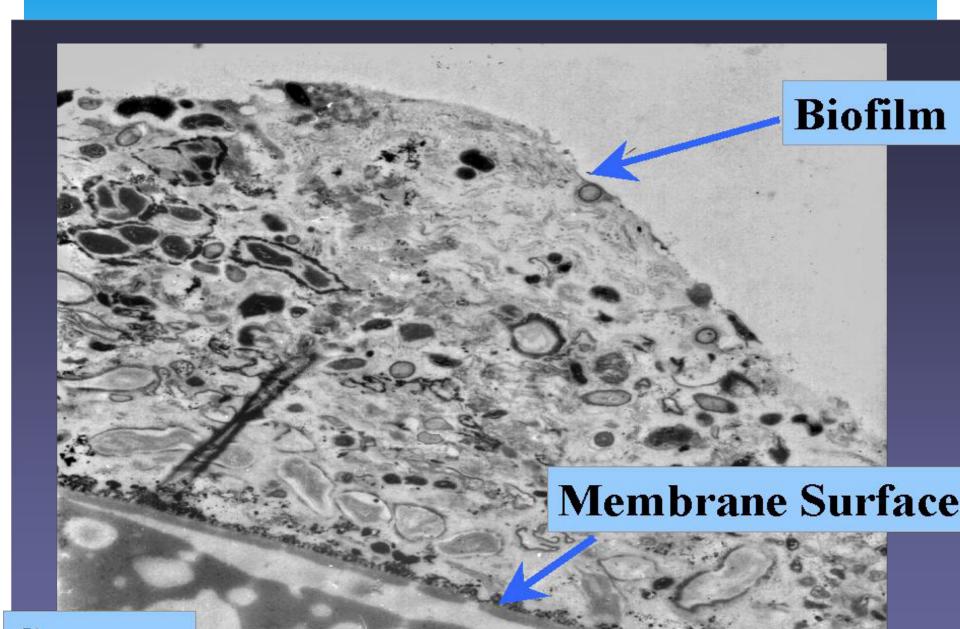
La cantidad de PET varia estacionalmente, siendo mayor en primavera.

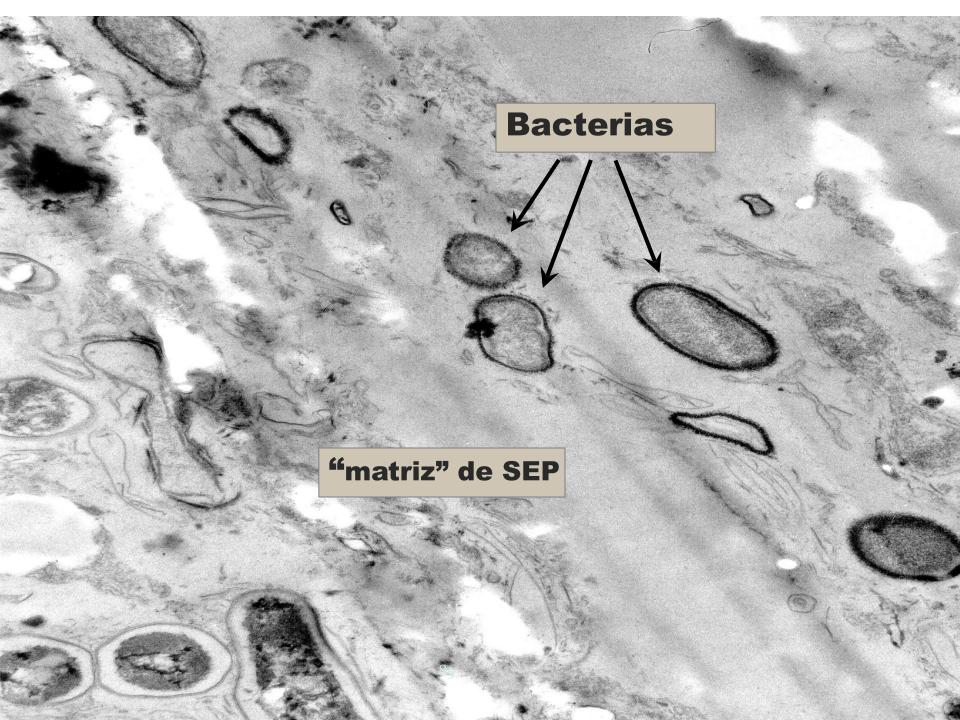
El PET no tiene correlación con el COT ni con la turbidez.

El ensuciamiento rápido de las membranas coincide con altos niveles de PET.

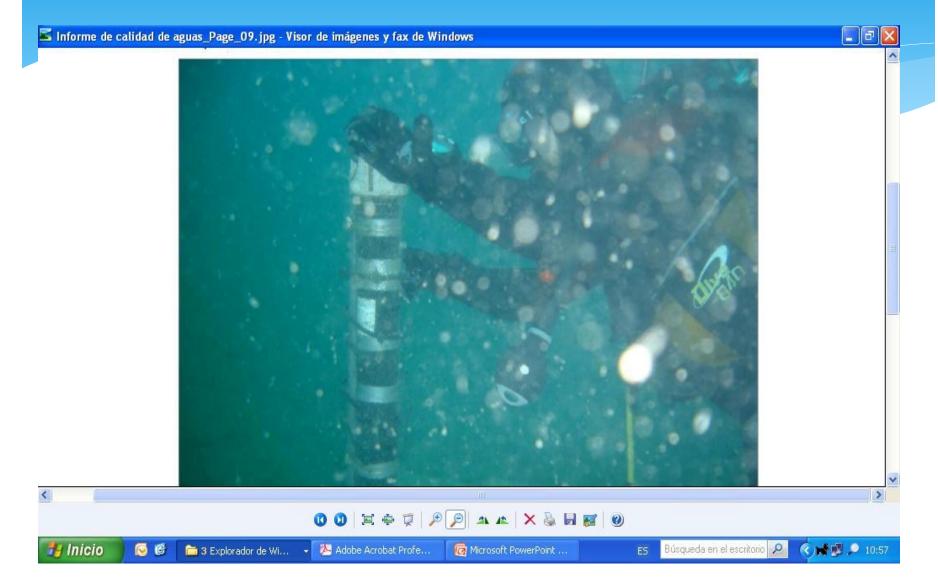
Es muy difícil o imposible de eliminar.

## Morfología de la biopelicula





## Nieve marina (SEP)



## PET producido por la cloración-decloración



## Poderes oxidantes

| Oxidante              | Potencial<br>Oxidación (V) | Potencial<br>Oxidación |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|
|                       |                            | Rel. al cloro(V)       |
| Radical Hidroxilo     | 2.80                       | 2.05                   |
| Ozono                 | 2.07                       | 1.52                   |
| Peróxido de Hidrógeno | 1.78                       | 1.31                   |
| Permanganato potásico | 1.70                       | 1.25                   |
| Hipochlorito sódico   | 1.49                       | 1.10                   |
| Cloro                 | 1.36                       | 1.00                   |
| Dioxido de cloro      | 1.27                       | 0.93                   |
| Oxígeno               | 1.23                       | 0.90                   |

### Adición de Cloro

Las tuberías de alimentación deben ser calculadas dejando un margen de 100 mm para crecimiento biológico en su interior.

En zonas de gran crecimiento biológico, hay que utilizar un "Pig" o realizar choques periódicos de cloro.

La cloración en continuo se desaconseja debido al gran ensuciamiento que produce en las membranas.

## Choque de Cloro

- Dosis intermitente con hipoclorito de sodio.
  - Diseño basado en intervalos semanales.
  - Varia de invierno a verano
  - Dosis y tiempo dependen de la experiencia
  - Inyectar lo mas atrás posible

### Cloración-Decloración

- \* El cloro no disminuye la concentración de PES.
- \* El ensuciamiento orgánico depende de la concentración de PES y no en la cantidad de bacterias.
- \* El cloro trocea la materia orgánica natural (MON) convirtiéndola en una fuente de nutrientes para las bacterias, aumentando su población.

### Reducción

Objetivo: Evitar que la presencia de oxidantes naturales o añadidos como el cloro pueda dañar gravemente las membranas.

#### Tipos de reactivos

Se puede emplear carbón activo o reactivos químicos reductores que incluyen:

- -Meta bisulfito sódico. Dosis en 3-4 ppm.
- -Bisulfito sódico. Dosis 3-4 ppm. Uso como conservante
- -Sulfito sódico. Dosis 9-10 ppm.
- -Tiosulfato sódico. Dosis 1-3 ppm.

## Reducción

- Productos
- Meta bisulfito sódico, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- $-Na_{2}S_{2}O_{5} + H_{2}O \iff 2HSO_{3}^{-} + 2Na^{+}$
- dosis de 3 − 4 ppm por ppm de cloro libre

- Bisulfito sódico, NaHSO<sub>3.</sub>
- $-NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O \iff SO_4^{2-} + 2 Cl^- + Na^+ + 3 H^+$
- -dosis de 3 4 ppm por ppm de cloro libre (Estequiométrica = 1,5)

### Reducción

- Productos
- Sulfito sódico, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

$$-Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \iff SO_4^{2-} + 2Cl^{-} + 2Na^{+} + 2H^{+}$$

- dosis de 9 - 10 ppm por ppm de cloro libre

- Tiosulfato sódico, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$-S_2O_3^{2-} + 2H^+ \iff 2SO_4^{2-} + 4S + H_2O$$

-dosis de 1 - 3 ppm por ppm de cloro libre

#### Bisulfito sódico

- \* Se usa como conservante de las membranas durante paradas.
- No es conveniente, pues al eliminar el oxigeno, el ambiente anaerobio creado facilita la formación de un gel negro de bacterias anaerobias que es difícil de eliminar.
- \* Es mejor mantener las membranas en agua de alimentación y cambiarla cada dos días.

## Corrección del pH

- Disminución del pH: Evitar la precipitación de carbonatos.
- \* Tiene como inconveniente el incremento de Boro en el producto.
- \* Incremento del pH: Aumento de la remoción de boro

## Regulación del pH

\* <u>Membranas de fibra hueca</u>

( Punto de menor perdida del ácido tánico )

\* Membranas arrolladas en espiral

\* Poliamida 3-12

\* Acetato de celulosa( Punto de menor riesgo de hidrólisis )

# Efecto del pH sobre el boro

pH: 7

Nivel de Boro en el producto: 1,5 - 2 ppm

Incremento del pH a 8,2

Nivel de Boro en el producto: 1,1 - 1,2 ppm

## Tipos de reactivos

#### Ácido sulfúrico:

- El más utilizado y el más barato.
- Aporta muchos metales pesados

#### Ácido clorhídrico:

- Uso bastante extendido.
- Ventaja frente al sulfúrico que no aporta aniones incrustantes.

#### Dióxido de carbono:

 Inconveniente que atraviesa la membrana y genera ácido carbónico que hace que aumente la conductividad del permeado.

## Tipos de reactivos

#### Hidróxido sódico:

- Se utiliza para el caso de tener que evitar que pasa el dióxido de carbono a través de la membrana, llevando el pH>8,3..
- Para plantas con 2 etapas o 2 pasos.
- Aumentar el pH para eliminar boro. Al ácido bórico lo transforma en borato.

#### INHIBICIÓN DE LA PRECIPITACIÓN

#### **OPCIONES PARA EVITAR PRECIPITACIONES:**

- Reducción de la conversión de trabajo.
- Pre tratamiento con resinas intercambio iónico (ablandamiento; eliminación de Ca y Mg) No se usa en agua de mar
- -Dosificación de ácido (Para eliminar HCO<sub>3</sub>)
- -Dosificación de anti incrustantes

### Como evitar la incrustación

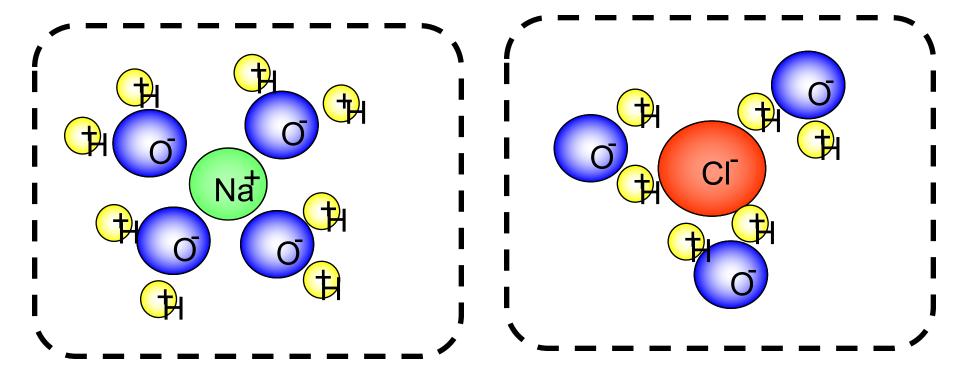
Manteniendo el concentrado debajo de los limites individuales de concentración de todos los elementos durante todo el tiempo de operación.

El limite de concentración se alcanza en OI por extracción de agua pura y en EDR por adición de sales a la solución.

#### Estructuras iónicas

Las moléculas de agua envuelven uniformemente a los iones disociados evitando su unión:

4 H<sub>2</sub>0 por cada Na<sup>+</sup> y 3 H<sub>2</sub>O por cada Cl<sup>-</sup>.



## Concepto de incrustación

Cuando el numero de moléculas de agua presente no es suficiente para rodear a todos los iones presentes, se produce la unión de los iones sueltos, produciéndose la incrustación.

#### Incrustaciones más frecuentes

#### Dependientes del pH:

Carbonato Cálcico – Fosfato Cálcico

No dependientes del PH:

Sulfato Cálcico – Sulfato de Bario (El mas insoluble) – Sulfato de Estroncio - Fluoruro Cálcico

Limite individual:

Sílice

## Peligrosidad

\* Carbonato Cálcico y Fosfato Cálcico:

Leve

Se destruye con un lavado a bajo pH

\* Las <u>restantes</u>:

Grave

Prácticamente indestructibles una vez formadas

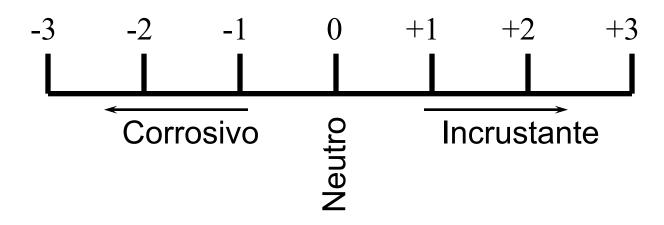
### Métodos de predicción

#### Para el Carbonato Cálcico:

- Índice de Langelier ( 0 + )
- Negativo: Insaturado
- Positivo: Saturado
- \* Para la Sílice:
  - Valor límite dependiente de la temperatura y el pH
- \* Para las restantes:
  - Índice de saturación (%)
  - <100 %: Insaturado</p>
  - > >100 % : Saturado

## Índice de Langelier

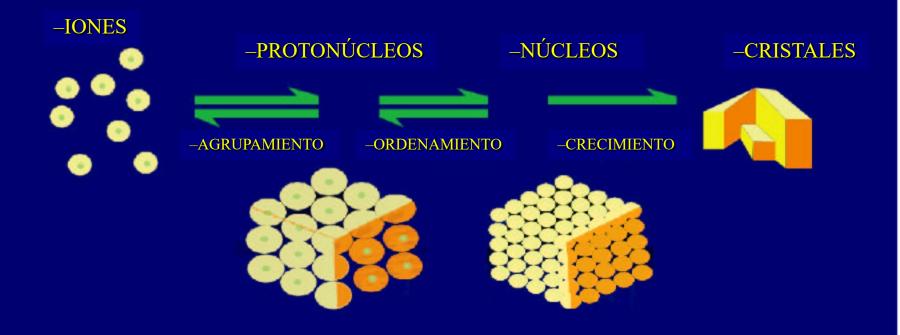
- Un índice para medir la tendencia de un agua a ser corrosiva o incrustante.
- \* Tiene que ver con el comportamiento del Carbonato cálcico.

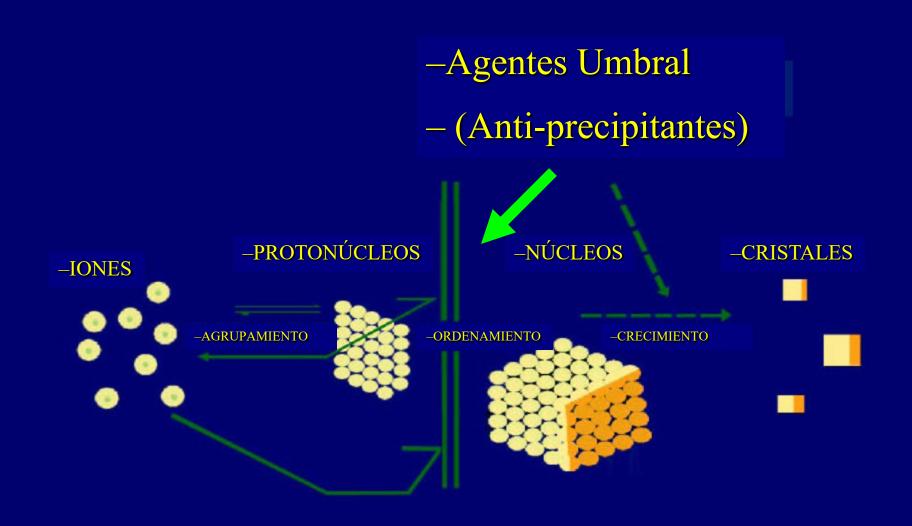


## Índice de Langelier

- Para un agua específica, el índice depende de las características del agua de alimentación y del número de veces que se concentra. ( salmuera )
- \* pH, temperatura, SDT, Calcio, y alcalinidad son los parámetros que determinan el índice de Langelier

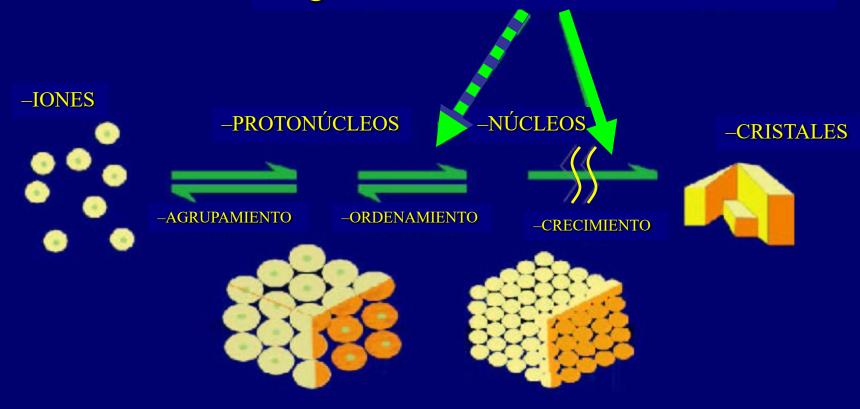
## -Etapas de Cristalización





-Retrasan el proceso de ordenamiento

#### -Agentes de Distorsión de Cristales



—Se forman cristales irregulares pero no pueden crecer

#### **ANTI INCRUSTANTES**

Objetivo: Detienen el proceso de precipitación al inhibir el crecimiento de cristales.

Los anti incrustantes son absorbidos en el plano de formación de los cristales, impidiendo el crecimiento de los mismos y evitando la atracción de más iones desde la solución sobresaturada hacia la superficie del cristal. De esta forma, los cristales no alcanzan el tamaño suficiente como para acabar precipitando.

#### -MECANISMOS DE INHIBICIÓN DE LA PRECIPITACIÓN

- -Distorsión de la cristalización
- -Mecanismo de inhibición "efecto umbral" (threshold)
- -Dispersión de cristales
- -Secuestrantes / quelantes

#### TIPOS DE ANTI INCRUSTANTES

-HEXAMETAFOSFATO SÓDICO (polifosfato inorgánico)

- -POLÍMEROS ORGÁNICOS (poliacrilatos, polimaleatos, etc.)
- -(¡¡ No es recomendable su uso¡¡)

- -PRODUCTOS BASADOS EN POLIFOSFONATOS
- -(ii Son los recomendadosii)

#### Tipos Anti incrustantes

#### Hexametafosfato sódico:

- Muy bajo coste.
- Su efectividad disminuye a LSI > 2.
- Se suministra sólido, necesita preparación in-situ.
- En exceso puede hidrolizarse formando fosfatos que pueden precipitar y además producir ensuciamiento microbiológico al servir el fosfato de nutriente.
- -Debe prepararse diariamente.
- -Inocuo para las membranas al ser inorgánico.

#### Polímeros acrílicos

- inhibición de CaCO<sub>3</sub> y otras sales
- efecto dispersante según peso molecular
- efectividad hasta LSI  $\sim 2 2.5$
- si exceso precipitación con calcio
- envenenamiento por hierro

#### Tipos Anti incrustantes

#### Poliacrilatos de bajo peso molecular:

- Buenos inhibidores, evitan la formación de carbonato y sulfato cálcico.
- Propiedades como dispersante baja.
- Se desactivan en presencia de Fe.

### Tipos Anti incrustantes

Poliacrilatos de alto peso molecular:

Propiedades dispersantes más altas

Menos efectivos como inhibidores de la incrustación.

#### Fosfonatos

Inhibe el crecimiento de CaCO<sub>3</sub> y otras sales

Efectividad hasta LSI ~ 2.8

Muy resistentes a la hidrólisis

Exceso no precipita con Ca

Efectivos inhibiendo metales, Al, Fe, Mn

#### Dosis

- Hexametafosfato sódico: De 5 a 10 ppm
- \* Poliacrilatos, polimaleatos y fosfonatos:
- \* (Según programas de calculo del fabricante)
- \* Normalmente menor de 1 ppm

#### FORMULACIONES COMERCIALES

#### <u>Inorgánico</u>

Hexametafosfato sódico

#### Orgánicos sintéticos:

NALCO - PERMACARE (Permatreat 191, 501, 504, etc.)

BIOLAB (Flocon 100, Flocon 260, etc.)

ARGO (Hypersperse)

DREW (Drewperse)

Otros - RPI-2000, RP-3000 (ROPUR)

- PAB-63, PAB-65 (DOW)

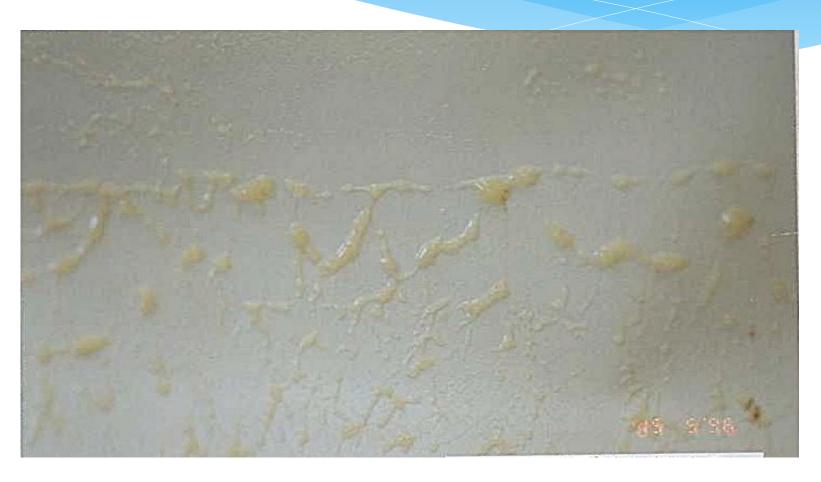
### Prueba de anti incrustantes

| Comienzo     | Final        | Prue<br>ba | Precio<br>€/kg | Dos.<br>ppm | Incremento presión d.<br>Primera /segunda etapa |
|--------------|--------------|------------|----------------|-------------|---|
| August 06    | November o6  | 1          | 2,42           | 1,2         | 0,30 / 0,06                                     |
| November 06  | March 07     | 2          | 2,46           | 0,8         | 0,014 / 0,04                                    |
| March 07     | June 07      | 3          | 2,30           | 1,16        | 0,19 / -0,015                                   |
| June 07      | October 07   | 4          | 2,85           | 1,15        | 0,42 / 0,015                                    |
| October 07   | February o8  | 5          | 2,40           | 1,2         | 0,19 / 0,015                                    |
| February 08  | June o8      | 6          | 3,05           | 0,8         | 0,47 / 0,01                                     |
| August 06    | November o6  | 7          | 4,10           | 0,6         | 0,3 / 0   |
| November o6  | March 07     | 8          | 2,63           | 1,8         | 0/0   |
| March 07     | September 07 | 9          | 2,15           | 1,3         | 0/0   |
| September 07 | February o8  | 10         | 3,30           | 1           | 0/0   |
| February 08  | February o8  | 11         | 2,30           | 1,3         | 1,5 / 0   |
| May o8       | August 08    | 12         | 3,05           | 0,8         | -1 / 0  |
| October 06   | January 07   | 13         | 3,65           | 0,8         | 0,35 / 0,1                                      |

## <u>Anti incrustantes</u>

- \* Lección aprendida:
- \*La selección de cualquier producto que se vaya a añadir al agua es muy importante.
- \*Los efectos sobre la membrana pueden ser muy dañinos.
- \*Algunas veces, el origen del problema se busca en un lugar diferente a donde está en realidad.

# Gel producido por el anti incrustante



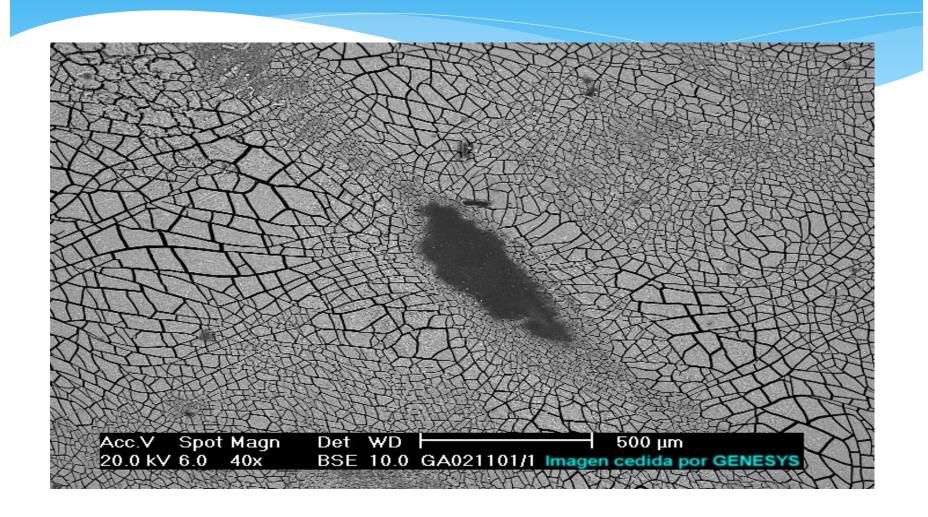
#### Carbonato cálcico

- Tiene solubilidad inversa (Disminuye al aumentar la temperatura)
  - •Es la incrustación mas común

## Deposito de Carbonato Cálcico



#### Fosfato cálcico



### Incrustación extrema



#### Sílice

Aunque tiene características aniónicas, no se cuenta como un ión en términos de balance del análisis, pero si se cuenta como parte de los SDT.

Su solubilidad disminuye en presencia de Al y Fe

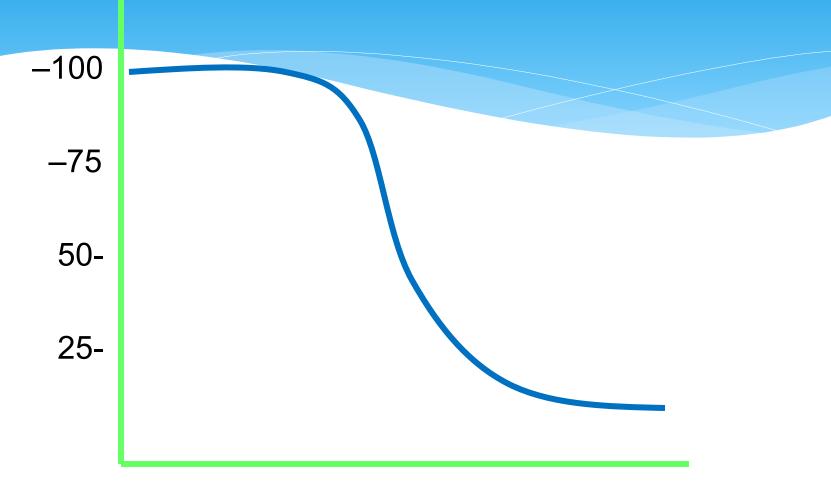
Es un limitante importante en zonas de aguas con valores altos, como Canarias, para el uso de OI. Hay muchas aguas con valores cercanos a la saturación.

Hay que usar EDR en estos casos.

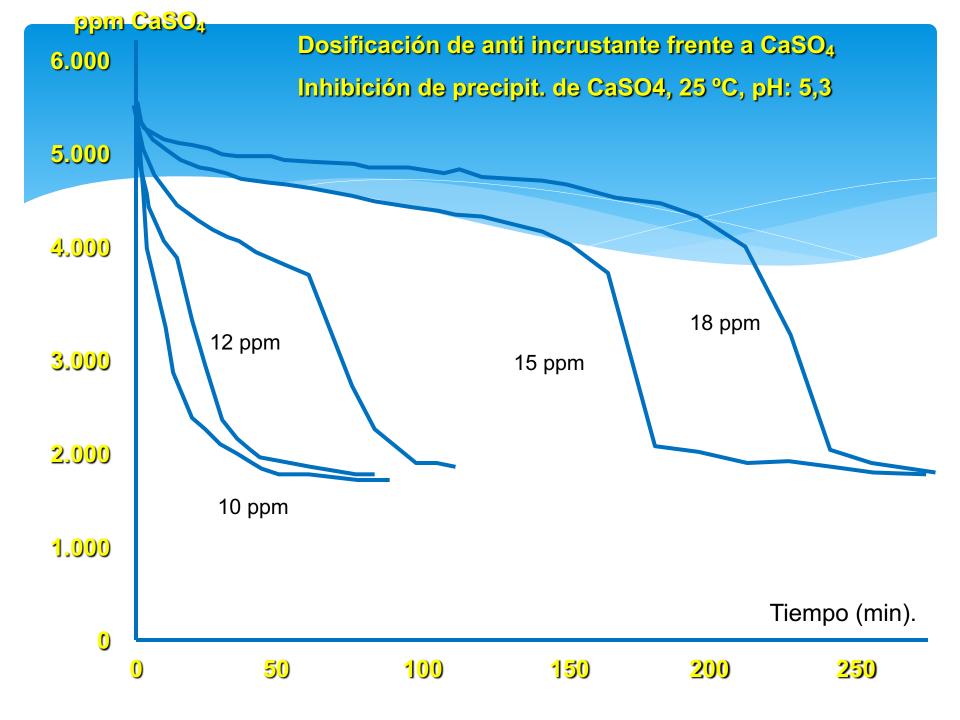
## Solubilidad de la sílice

| рН   | ppm            | °C | ppm     |
|------|----------------|----|---------|
| 2    | 150            | 0  | 60-80   |
| 4,2  | 130            | 25 | 100-140 |
| 7,7  | 100            | 30 | 150     |
| 9    | 80 (Inflexión) | 90 | 300-380 |
| 10,2 | 490            |    |         |

### Inhibición de la precipitación (%)



Tiempo



#### Recomendación

- \* No se debe usar anti incrustantes en agua de mar.
- \* No son necesarios hasta un 55 60 % de recuperación.
- \* DuPont, antes (Dow-Filmtec), permite a sus clientes no utilizarlos hasta un 40 % de recuperación.
- Los riesgos son mucho mayores que los beneficios.

## Concepto "Químicos cero"

- \* Las Plantas que mejor trabajan son las que no aportan ningún aditivo químico al agua de alimentación.
- \* El concepto de "Químicos cero" lo desarrollamos en los años 80 en la EDAM Maspalomas 2, para evitar los daños producidos por las recomendaciones de los fabricantes de membranas, que nos obligaban a usar una gran cantidad de ellos.